

Mécanique quantique I

Correction séance d'exercices n°11: Effet Zeeman sur la structure fine de l'atome d'hydrogène

1. En unités $\hbar = 2m_e = a_0 = e = 1$ on a :

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 1 \iff 4\pi\epsilon_0 = \frac{1}{2} \\ \alpha &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{2}{c} \\ \frac{dV}{dr} &= \frac{d}{dr}\left(\frac{-1}{4\pi\epsilon_0 r}\right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{2}{r^2} \end{aligned}$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} H &= H_0 + W_{so} + W_Z \\ &= p^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{2}{rc^2} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} + B(L_z + g_e S_z) \\ &= p^2 - \frac{2}{r} + \frac{\alpha^2}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} + B(L_z + g_e S_z) \end{aligned}$$

A partir de l'expression de la force de Lorentz $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$

$$\begin{aligned} \implies [B] &= \frac{[F]}{[Q][V]} = \frac{[F][T]}{[Q][L]} = \frac{[F][L][T]}{[Q][L]^2} = \frac{[Action]}{[Q][L]^2} \\ \text{Unité de B} &= \frac{\hbar}{ea_0^2} \simeq 2,3 \cdot 10^5 T \end{aligned}$$

2. Pour des nombres quantiques d'ordre 1 (typiquement $1 \leq n \leq 10$), l est également d'ordre 1, s vaut $\pm 1/2$ et r est d'ordre a_0 c'est à dire d'ordre 1. On a donc :

- $H_0 = p^2 - \frac{2}{r}$ est d'ordre 1.
- $W_{so} = \frac{\alpha^2}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$ est d'ordre $\alpha^2 \simeq \frac{1}{137^2} \simeq 5,33 \cdot 10^{-5} \simeq 10^{-5}$.
- $W_Z = B(L_z + g_e S_z)$ est d'ordre B .

De ce fait, 2 cas se présente :

- * $W_Z \ll W_{so}$: C'est à dire quand le champs B est d'ordre inférieur à 10^{-5} c'est à dire inférieur à 0.2 T. Dans ce cas W_Z peut être traité comme une perturbation de l'hamiltonien $H_0 + W_{so}$.

* $W_Z \gg W_{so}$: C'est à dire quand le champs B est d'ordre supérieur à 10^{-5} c'est à dire supérieur à 20 T. Dans ce cas W_{so} peut être traité comme une perturbation de l'hamiltonien $H_0 + W_Z$.

3.
 - On a déjà vu qu'il existe deux ECOC possibles pour H_0 : $\{H_0, \vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z\}$ de base $|nlm_lsm_s\rangle$ et $\{H_0, \vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J_z\}$ de base $|nlsjm_j\rangle$.
 - On sait que $\vec{L} \cdot \vec{S}$ ne commute pas avec L_z et S_z , mais par contre il commute avec L^2 , J^2 , S^2 et J_z , car $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(j^2 - l^2 - s^2)$. On prendra donc $\{H_0 + W_{so}, \vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J_z\}$ de base $|nlsjm_j\rangle$ comme ECOC. Pour simplifier on pose $|\dots\rangle_{so} = |nlsjm_j\rangle$.
 - Cette fois-ci, on prend $\{H_0 + W_Z, \vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z\}$ de base $|nlm_lsm_s\rangle$ comme ECOC, car W_Z ne commute pas avec \vec{J}^2 et J_z . Pour simplifier on pose $|\dots\rangle_Z = |nlm_lsm_s\rangle$.
4.
 - Énergies exactes spin-orbite :

$$\begin{aligned}
 \langle H_0 + W_{so} \rangle_{so} &= \langle nlsjm_j | (H_0 + \frac{\alpha^2}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}) | nlsjm_j \rangle \\
 &= \langle nlsjm_j | \left(E_n + \frac{\alpha^2}{2r^3} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \right) | nlsjm_j \rangle \\
 &= -\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{so}
 \end{aligned} \tag{1}$$

- énergies exactes Zeeman :

$$\begin{aligned}
 \langle H_0 + W_Z \rangle_Z &= \langle nlm_lsm_s | (H_0 + B(L_z + g_e S_z)) | nlm_lsm_s \rangle \\
 &= -\frac{1}{n^2} + B(m_l + g_e m_s)
 \end{aligned} \tag{2}$$

5.
 - Correction Zeeman (on traite W_Z comme la perturbation):
Il faut utiliser la même base que celle de l'ECOC de $H_0 + W_{so}$!

$$\langle W_Z \rangle_{so} = \langle nlsjm_j | (B(L_z + g_e S_z)) | nlsjm_j \rangle$$

Pour cela, on exprime les $|nlsjm_j\rangle$ en fonction des $|nlm_lsm_s\rangle$ par l'intermediaire des coefficients de Clebsh-Gordan :

$$|nlsjm_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} \langle m_l m_s | jm_j \rangle |nlm_lsm_s\rangle \text{ pour } m_l + m_s = m_j \tag{3}$$

Dans le cas du couplage entre un moment cinétique orbital L et un spin 1/2 (cf. exercices 10), les coefficients s'expriment

$j \backslash m_s$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$l + \frac{1}{2}$	$\left(\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}}$	$\left(\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}}$
$l - \frac{1}{2}$	$-\left(\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}}$	$\left(\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}}$

Cas 1s : $n = 1$, $l = 0$ et $s = 1/2$. Donc seul $j = 1/2$ existe avec $m_j = \pm 1/2$. Ainsi les deux seuls états s'expriment simplement comme $|1s_{\frac{1}{2}} \pm \frac{1}{2}\rangle = |m_s = \pm 1/2\rangle$. On a donc,

$$\begin{aligned}\langle W_Z \rangle_{1s \pm \frac{1}{2}} &= \langle W_Z \rangle_Z = \langle m_s = \pm 1/2 | (B(L_z + g_e S_z)) | m_s = \pm 1/2 \rangle \\ &= B(m_l + g_e m_s) \langle m_s = \pm 1/2 | m_s = \pm 1/2 \rangle \\ &= \frac{\pm g_e B}{2}.\end{aligned}$$

Cas 2s : $n = 2$, $l = 0$ et $s = 1/2$. Donc de la même manière que dans le cas 1s, seuls les états $|2s_{\frac{1}{2}} \pm \frac{1}{2}\rangle = |m_s = \pm 1/2\rangle$ existent avec $j = 1/2$ et $m_j = \pm 1/2$.

$$\begin{aligned}\langle W_Z \rangle_{2s \pm \frac{1}{2}} &= \langle W_Z \rangle_Z = \langle m_s = \pm 1/2 | (B(L_z + g_e S_z)) | m_s = \pm 1/2 \rangle \\ &= B(m_l + g_e m_s) \langle m_s = \pm 1/2 | m_s = \pm 1/2 \rangle \\ &= \frac{\pm g_e B}{2}.\end{aligned}$$

Cas 2p : $n = 2$, $l = 1$ et $s = 1/2$. Il existe donc deux valeurs pour j , $j = 1/2$ avec $m_j = \pm 1/2$ et $j = 3/2$ avec $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$. De (3), on obtient les 6 états suivants :

$$\begin{aligned}|2p_{\frac{3}{2}} \pm \frac{3}{2}\rangle &= |m_l = \pm 1, m_s = \pm 1/2\rangle \\ |2p_{\frac{3}{2}} \pm \frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} |m_l = \pm 1, m_s = \mp 1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |m_l = 0, m_s = \pm 1/2\rangle \\ |2p_{\frac{1}{2}} \pm \frac{1}{2}\rangle &= \pm \sqrt{\frac{2}{3}} |m_l = \pm 1, m_s = \mp 1/2\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{3}} |m_l = 0, m_s = \pm 1/2\rangle\end{aligned}$$

On obtient les corrections Zeeman suivantes:

$$\begin{aligned}\langle W_Z \rangle_{2p_{\frac{3}{2}} \pm \frac{3}{2}} &= B(\pm 1 \pm \frac{g_e}{2}) \\ \langle W_Z \rangle_{2p_{\frac{3}{2}} \pm \frac{1}{2}} &= \frac{1}{3} B(\pm 1 \mp \frac{g_e}{2}) + \frac{2}{3} B(0 \pm \frac{g_e}{2}) = \frac{B}{3} (\pm 1 \mp \frac{g_e}{2} \pm g_e) \\ \langle W_Z \rangle_{2p_{\frac{1}{2}} \pm \frac{1}{2}} &= \frac{2}{3} B(\pm 1 \mp \frac{g_e}{2}) + \frac{1}{3} B(0 \pm \frac{g_e}{2}) = \frac{2B}{3} (\pm 1 \mp \frac{g_e}{2} \pm \frac{g_e}{4})\end{aligned}$$

- Correction spin-orbite (on traite W_{SO} comme la perturbation):

Il faut utiliser la même base que celle de l'ECOC de $H_0 + W_Z$! :

$$\begin{aligned}\langle W_{so} \rangle_Z &= \langle nlm_l m_s | (\frac{\alpha^2}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}) | nlm_l m_s \rangle \\ &= \langle nlm_l m_s | \left(\frac{\alpha^2}{r^3} \left(\frac{L_+ \cdot S_- + L_- \cdot S_+}{2} + L_z \cdot S_z \right) \right) | nlm_l m_s \rangle \\ &= \alpha^2 \left(\langle nlm_l m_s | \frac{L_+ \cdot S_-}{2r^3} | nlm_l m_s \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle nlm_l m_s | \frac{L_- \cdot S_+}{2r^3} | nlm_l m_s \rangle + \langle nlm_l m_s | \frac{L_z \cdot S_z}{r^3} | nlm_l m_s \rangle \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \alpha^2 \left(C_1 \langle nlm_l s(m_s + 1) | \frac{1}{r^3} | nl(m_l + 1) sm_s \rangle \right. \\
&+ \left. C_2 \langle nlm_l s(m_s - 1) | \frac{1}{r^3} | nl(m_l - 1) sm_s \rangle + m_l m_s \langle nlm_l sm_s | \frac{1}{r^3} | nlm_l sm_s \rangle \right) \\
&\quad \text{avec } C_1 = \frac{\sqrt{l(l+1) - m_l(m_l + 1)} \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - m_s(m_s + 1)}}{2} \\
&\quad \text{et } C_2 = \frac{\sqrt{l(l+1) - m_l(m_l - 1)} \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - m_s(m_s - 1)}}{2} \\
&= \alpha^2 (C_1 \langle lm_l s(m_s + 1) | l(m_l + 1) sm_s \rangle \\
&+ C_2 \langle lm_l s(m_s - 1) | l(m_l - 1) sm_s \rangle + m_l m_s \langle n | \frac{1}{r^3} | n \rangle) \\
&= \alpha^2 m_l m_s \langle n | \frac{1}{r^3} | n \rangle \\
&= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty R_{n_r l}^* \frac{1}{r^3} R_{n_r l} r^2 dr \\
&= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty \frac{|R_{n_r l}|^2}{r} dr
\end{aligned}$$

Cas 1s : $n = 1$ et $l = 0$ donc $n = n_r + l + 1 \implies n_r = l = 0$

$$\begin{aligned}
\langle W_{so} \rangle_Z &= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty \frac{|R_{00}|^2}{r} dr \\
&= 0 \text{ car } m_l = 0
\end{aligned}$$

Cas 2s : $n = 2$ et $l = 0$ donc $n_r = 1$

$$\begin{aligned}
\langle W_{so} \rangle_Z &= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty \frac{|R_{10}|^2}{r} dr \\
&= 0 \text{ car } m_l = 0
\end{aligned}$$

Cas 2p : $n = 2$ et $l = 1$ donc $n_r = 0$

$$\begin{aligned}
\langle W_{so} \rangle_Z &= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty \frac{|R_{01}|^2}{r} dr \\
&= \frac{\alpha^2}{2} m_l m_s \int_0^\infty \frac{r e^{-r} |{}_1F_1(0, 4, r)|^2}{24} dr \\
&= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty \frac{1}{24} r e^{-r} dr \\
&= \alpha^2 m_l m_s \frac{1}{24} \Gamma(2) \\
&= \alpha^2 m_l m_s \frac{1}{24} \cdot 1 \\
&= \frac{\alpha^2}{24} m_l m_s
\end{aligned}$$

6. Les énergies au premier ordre sont données par les énergies exactes auxquelles on additionne les corrections au premier ordre.

- énergies exactes spin-orbite dans les cas $n = 1$ et $n = 2$, d'après la relation (1):
 - Cas 1s : $n = 1$, $l = 0$ et $s = 1/2$ donc $j = s = 1/2$ et le deuxième terme de (1) s'annule.

$$E_{1s\pm}^{so} = -1.$$

- Cas 2s : $n = 2$, $l = 0$ et $s = 1/2$ donc $j = s = 1/2$ et le deuxième terme de (1) s'annule aussi.

$$E_{2s\pm}^{so} = -\frac{1}{4}.$$

- Cas 2p : $n = 2$, $l = 1$ et $s = 1/2$ donc il existe 2 valeurs possibles pour j : $j = 1/2$ et $j = 3/2$. Dans chaque cas, $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{so}$ prend la même valeur car il ne dépend que de n et de l ou de manière équivalente de n_r et de l . En particulier dans le cas 2p, $n_r = n_l - l - 1 = 0$ et

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{so} &= \int_0^\infty R_{01}^*(r) \frac{1}{r^3} R_{01}(r) r^2 dr = \int_0^\infty \frac{|R_{01}(r)|^2}{r} dr \\ &= \int_0^\infty \frac{r e^{-r} |{}_1F_1(0, 4, r)|^2}{24} dr = \int_0^\infty \frac{r e^{-r}}{24} dr = \frac{1}{24} \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} E_{2p\frac{3}{2}}^{so} &= -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48}. \\ E_{2p\frac{1}{2}}^{so} &= -\frac{1}{4} - \frac{\alpha^2}{24}. \end{aligned}$$

- énergies exactes Zeeman dans les cas $n = 1$ et $n = 2$, d'après la relation (2):
 - Cas 1s : $n = 1$, $l = 0$ et $s = 1/2$.

$$E_{1s\pm}^Z = -1 \pm \frac{g_e B}{2},$$

- Cas 2s : $n = 2$, $l = 0$ et $s = 1/2$.

$$E_{2s\pm}^Z = -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2}$$

- Cas 2p : $n = 2$, $l = 1$ et $s = 1/2$.

$$\begin{aligned} E_{2p+\pm}^Z &= -\frac{1}{4} + B(1 \pm \frac{g_e}{2}) \\ E_{2p0\pm}^Z &= -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2} \\ E_{2p-\pm}^Z &= -\frac{1}{4} - B(1 \mp \frac{g_e}{2}) \end{aligned}$$

* Energies finales dans le cas où W_Z est la perturbation (valable pour $B \rightarrow 0$) :

- $E_{1s\pm\frac{1}{2}} = -1 \pm \frac{g_e B}{2} \simeq -1 \pm B$
- $E_{2s\pm\frac{1}{2}} = -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2} \simeq -\frac{1}{4} \pm B$
- $E_{2p\frac{3}{2}\pm\frac{3}{2}} = -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48} + B(\pm 1 \pm \frac{g_e}{2}) \simeq -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48} \pm 2B$
- $E_{2p\frac{3}{2}\pm\frac{1}{2}} = -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48} + \frac{B}{3}(\pm 1 \mp \frac{g_e}{2} + g_e) \simeq -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48} \pm \frac{2B}{3}$
- $E_{2p\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}} = -\frac{1}{4} - \frac{\alpha^2}{24} + \frac{2B}{3}(\pm 1 \mp \frac{g_e}{2} + \frac{g_e}{4}) \simeq -\frac{1}{4} - \frac{\alpha^2}{24} \pm \frac{B}{3}$

* Energies finales dans le cas où W_{so} est la perturbation (valable pour $B \rightarrow \infty$) :

- $E_{1s\pm} = -1 \pm \frac{g_e B}{2} \simeq -1 \pm B$
- $E_{2s\pm} = -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2} \simeq -\frac{1}{4} \pm B$
- $E_{2p+\pm} = -\frac{1}{4} + B(1 \pm \frac{g_e}{2}) \pm \frac{\alpha^2}{48} \simeq -\frac{1}{4} + B(1 \pm 1) \pm \frac{\alpha^2}{48}$
- $E_{2p0\pm} = -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2} \simeq -\frac{1}{4} \pm B$
- $E_{2p-\pm} = -\frac{1}{4} - B(1 \mp \frac{g_e}{2}) \mp \frac{\alpha^2}{48} \simeq -\frac{1}{4} - B(1 \mp 1) \mp \frac{\alpha^2}{48}$

7. Dans les cas limites $B \rightarrow 0$ et $B \rightarrow \infty$ les états propres à l'ordre zéro sont respectivement les états $|nlsjm_j\rangle$ et $|nlm_lsm_s\rangle$. On remarque que quand $B \rightarrow 0$ on aura des dégénérescences. L'effet Zeemann (rajouter un champ B) a donc pour but d'éliminer ces dégénérescences en séparant les niveaux d'énergie.